

EPDM 과 各種 Polymer 의 Blend에 依한 性能變化 및 그 應用에 關한 研究(第 3 報)

EPDM 과 Butadiene Rubber 의 Blend에 對하여

國 防 科 學 研 究 所

金 駿 淳

(1972年 3月 20日 受理)

Studies on the Physical properties and Application of EPDM-Polymer Blends.

Part 3. Physical Properties for EPDM-BR Blends.

by

Joon Soo Kim

Abstract

As a series of the studies of EPDM-polymer blends, the experiments are concentrated to the investigation of the physical properties of the EPDM-BR blends.

The results are shown as follows:

1. In blending, tensile strength and elongation decreased with increase in EPDM contents.
2. The resistance for aging and ozone were much improved after blending. It was effective more than the ratio of EPDM/BR is 50/50.
3. Tear strength is less influenced after blending and rebound character decreased with increase in EPDM contents.

緒 論

前報^{1,2)}에서 EPDM 과 NR 그리고 EPDM 과 SBR의 blend에 對하여 報告하였거니와 이들 結果를 土臺로 하여 本報에서는 耐摩耗性이 좋고 反撓彈性이 크며 動的發熱이 적고 充填劑와 比較的 親和性이 좋은等의 長點을 가진 butadiene rubber를 混用고무로 選定 實驗하였다.^{3,4,5,6)}

實驗에 供한 EPDM으로서는 역시 Esprene 501을 選定하였고 BR로서는 Diene 35 NF를 擇하여 配合條件 加黃條件^{7,8,9)}等은 第 1 報¹⁾에서와 같은 方法으로 變量混和^{10,11)}하므로서 理化學的性能^{12,13,14,15,16)}에 미치는 影響 即 配合고무의 mooney viscosity 와 mooney

scorch time 그리고 rheograph를 測定하였고 加黃고무^{17,18,19)}에 對한 硬度, 引張強度, 伸張率, modulus, 引裂強度, 反撓彈性, 切傷成長率, 耐摩耗性, 壓縮永久歪²⁰⁾, 耐老化性^{21,22,23)} 및 耐 ozone 性^{24,25)}等에 對하여 實驗検討 하였기에 報告한다.

實 驗

1. 材 料

1) 原料고무

EPDM: Ethylene propylene terpolymer(Esprene 501)

BR: Butadine rubber(Diene 35 NF)

2) 其他 配合材料

HAF: High abrasion furance black(Continex HAF)

SRF: Semi-reinforcing furnace black(Continex SRF)

TS: Tetramethyl thiuram monosulfide(Accel TS)

M: 2-Mercapto benzothiazole(김세라 M)

PBN: Phenyl- β -naphthylamine(Monsanto)

ZnO: 東信合成, 特號品

Stearic acid: 愛敬油脂

Process oil: High aromatic oil (Esso H-1)

Sulfur: 미원산업

2. 配合實驗

1) 配合

配合^{26,27,28)}은 roll size 20cm×68cm에 回轉比 1:1.25의 混合 roll을 使用하였고 roll temperature를 50±5°C로 하여 第1報¹⁾에서 報告한 順序와 方式에 따라 Table 1-3과 같이 EPDM과 BR을 變量混練하여 試驗에 供하였다.

Table 1-3. Rubber formulation

Materials	1	2	3	4	5
Esprene 501	—	25	50	70	100
Diene 35 NF	100	75	50	25	—
Zinc oxide	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1
HAF black	30	30	30	30	30
SRF black	20	20	20	20	20
Esso H-1	10	10	10	10	10
Sulfur	2	2	2	2	2
Acc. TS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
" M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Ant. PBN	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

2) 加黃條件

위에서 混合된 配合고무를 常溫에서 約 48時間 放置하였다가 自動溫度調節器가 달린 電氣加熱式 press를 利用하여 153±2°C에서 加黃하여 試驗에 供하였다.

試驗方法 및 結果

1. Mooney viscosity and mooney scorch time

Table 2-3. Mooney viscosity and mooney scorch time

Blending ratio	Mooney viscosity M.S1+4 120°C	Mooney scorch time 120°C min.		
		t ₅	t ₃₅	t ₄₃₀
EPDM/BR 0/100	45	20'00"	24'20"	4'20"
" 25/75	40	16'30"	20'00"	3'30"
" 50/50	41	9'30"	12'30"	3'00"
" 75/25	46	5'50"	8'10"	2'20"
" 100/0	35	14'00"	27'00"	13'00"

Mooney viscosity 와 mooney scorch time 은 Shimazu 製 空氣作動式 viscometer 를 使用하여 第1報¹⁾에서 와 같은 方法으로 測定하였고 그 結果는 Table 2-3 과 같다.

2. Rheograph

Rheograph 는 Toyoseiki 製 壓縮空氣作動式 type III의 rheometer 를 使用하여 第1報¹⁾에서 와 같은 方法과 條件에서 試驗한 結果는 Fig. 1-3 과 같으며 그 data는 Table 3-3 과 같다.

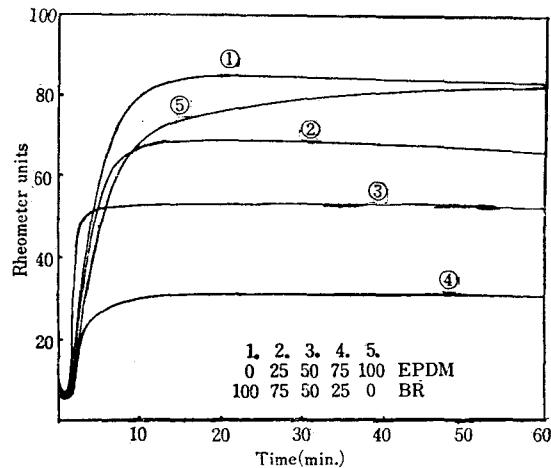


Fig. 1-3. Relation between rheograph of EPDM and BR blend.

Table 3-3. Rheograph data

EPDM/BR blend ratio	0/100	25/75	50/50	75/25	100/0
Ti	6.8	7.0	8.0	10.0	8.4
T min.	5.6	5.5	5.7	6.5	3.3
T thermo.	1.2	1.5	2.3	3.5	5.1
T min+2	7.6	7.5	7.7	8.5	5.3
t min+2	3'00"	3'10"	2'00"	1'30"	2'50"
T max	84.9	68.2	52.2	31.0	80.8
T 90	76.9	61.9	47.6	28.5	73.0
t 90	8'20"	6'20"	5'00"	5'10"	12'20"
4t	5'20"	3'10"	3'00'	3'40"	9'30"

3. 理化學的性能

硬度, 引張強度, 伸張率, modulus, 引裂強度, 反撥彈性, 切傷成長率, 耐摩耗性, 壓縮永久歪, 耐 ozone 性 및 耐老化性 共히 第1報¹⁾에서 와 같은 方法으로 試驗測定하였으며 그 諸般 理化學的性能^{29,30)}의 綜合 結果들은 Table 4-3 과 같다.

Table 4-3. Physical properties

Physical properties EPDM/BR blending ratio	Hardness(Shore A)			Tensile strength (kg/cm ²)			Elongation(%)			100% Modulus (kg/cm ²)		
	Initial	After aging		Initial	After aging		Initial	After aging		Initial	After aging	
		100°C	120°C		100°C	120°C		100°C	120°C		100°C	120°C
0/100	65	68	69	118	106	95	300	220	180	32	40	47
25/75	66	69	70	115	108	100	260	240	200	39	44	48
50/50	67	70	71	102	98	96	220	200	180	42	46	50
75/25	66	68	70	100	95	93	240	230	210	40	42	46
100/0	64	66	67	185	183	182	550	530	500	25	28	32

Tearing strength(kg/cm)										Rebound (%)	Cut growth (%)	Abrasion index	Compression set (%)
A Type			B Type			Initial	After aging		Initial	After aging (100°C)	After aging	Initial	After aging
100°C	120°C	Initial	100°C	120°C	After aging		100°C	120°C					
29	28	24	38	34	34	69.6	100	80	75	14.6(25%)			
34	31	29	36	32	32	61.0	200	69	65	19.4(〃)			
22	20	20	32	30	30	57.4	300	43	40	25.8(〃)			
20	22	26	36	40	44	57.0	300	40	44	39.3(〃)			
48	47	45	62	60	57	55.3	20	50	55	48.6(〃)			

考 察

1. EPDM 및 BR의 變量에 따른 配合고무의 mooney viscosity 와 mooney scorch time에 미치는 影響.

Mooney viscosity 는 EPDM 이 BR 보다 낮은 便이며 EPDM 이 增量됨에 따라 若干 低下되었다가 EPDM:

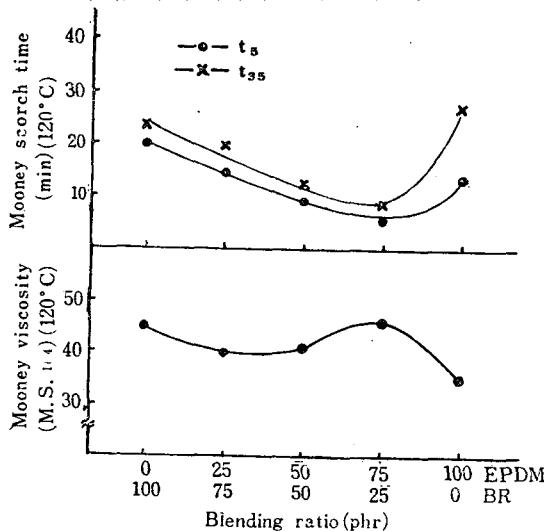


Fig. 2-3. Comparison of the mooney viscosity and mooney scorch time.

BR=75 : 25 일때는 가장 높은 viscosity 를 나타냈다.

그리고 mooney scorch time 은 Fig. 2-3에서 보는 바와 같이 BR 이若干 便宜이지만 EPDM 이 增量될수록 BR 單獨일때에 比하여 t_5 , t_{35} 共히 계속 便宜아지는 것을 알 수 있다.

2. EPDM 및 BR의 變量에 따른 老化前後의 硬度에 미치는 影響

硬度는 EPDM 과 BR 이 거의 비슷하며 Fig. 3-3에서 보는 바와 같이 EPDM 의 增量에 따라서도 큰 影響을 받지 않으나 老化試驗後에는 100°C에서 實施했을

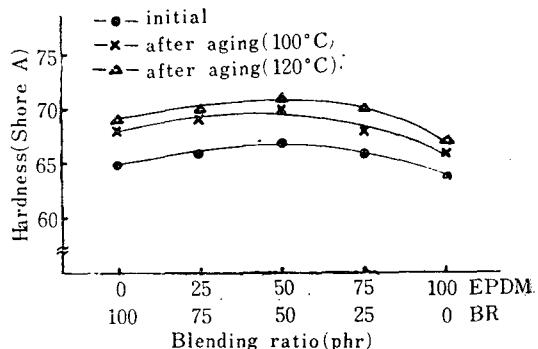


Fig. 3-3 Comparison of the hardness

예 2~3 120°C에서 實施했을 때 3~4 程度 上昇되는 것을 볼 수 있다.

3. EPDM 및 BR의 變量에 따른 老化 前後의 引張强度에 미치는 影響

引張强度는 EPDM이 BR 보다 越等하게 높다. 그러나 EPDM을 混用했을 때 BR單獨보다 引張强度는 低下되고 EPDM이 增量될수록 繼續若干씩 떨어지는 現象을 보인다. 한便 老化試驗후에도 같은 傾向을 나타내고 있으나 Fig. 4-3에서 보는 바와 같이 EPDM이 增量될수록 耐熱老化性은 漸次 改善되는 것을 알 수 있고 特히 EPDM:BR=50:50以上에서는 顯著하게 向上되는 것을 볼 수 있으며 100°C에서나 120°C에서의 温度에 對한 影響을 크게 받지 않는 것을 알 수 있다.

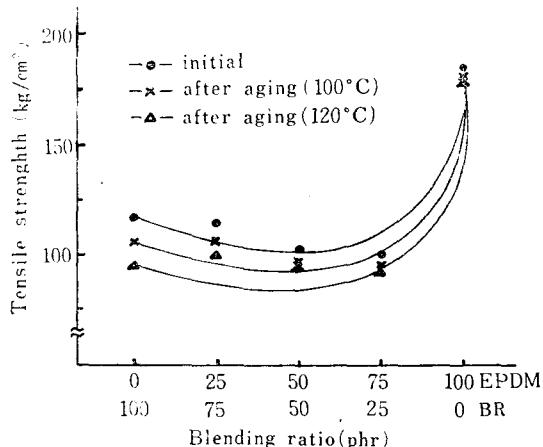


Fig. 4-3. Comparison of the tensile strength

4. EPDM 및 BR의 變量에 따른 老化前後의 伸張率에 미치는 影響

伸張率 역시 EPDM이 BR 보다 越等하게 높다. 그러나 BR에 EPDM을 混用했을 때는 BR單獨일 때 보다 伸張率은 漸次 低下되는 現象을 나타냈으며 老化後

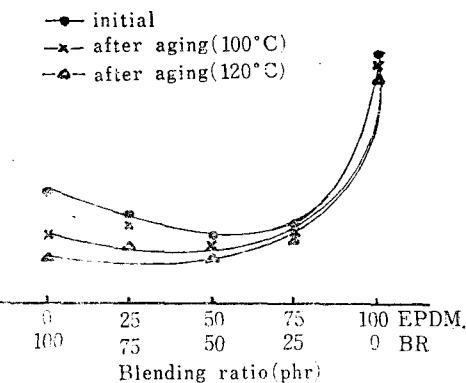
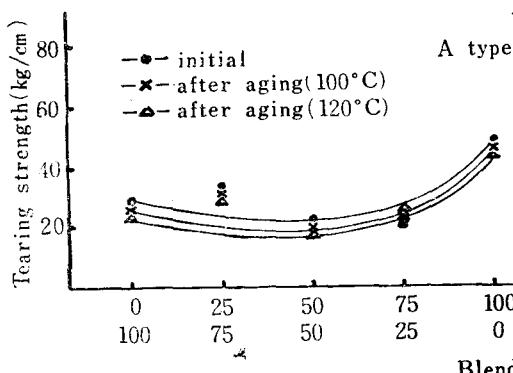


Fig. 5-3. Comparison of the elongation

에도 같은 傾向을 나타내고 있으나 Fig. 5-3에서 보는 바와 같이 EPDM이 增量될수록 耐熱老化性은 漸次改善되는 것을 볼 수 있으며 老化溫度에 對한 影響도 100°C에서나 120°C에서나 크게 받지 않는 것을 알 수 있다.

5. EPDM 및 BR의 變量에 따른 老化 前後의 100% modulus에 미치는 影響

Modulus는 BR의 伸張率이 낮기 때문에 300% modulus는 測定이 不可能 하였으며 100% modulus는 Fig. 6-3에서 보는 바와 같이 EPDM이 增量될 수록

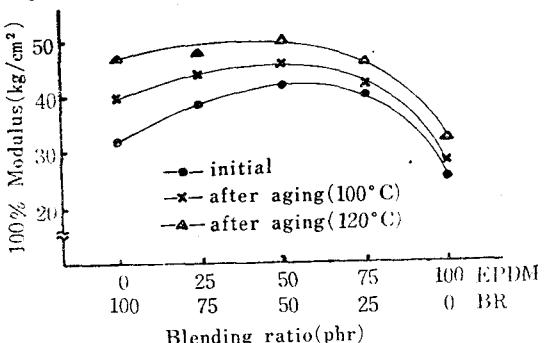


Fig. 6-3. Comparison of the modulus at 100%

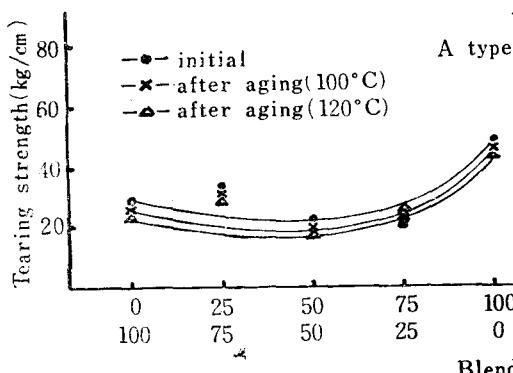


Fig. 7-3. Comparison of the tearing strength.

若干씩增加되는現象이나 EPDM:BR=50:50을中心으로 다시低下하는現象을 나타냈다. 한편老化試驗後에도 같은傾向을 보이고 있다.

6. EPDM 및 BR의 變量에 따른老化前後の引裂強度에 미치는影響

引裂強度는 EPDM單獨일 때 BR單獨일 때에比하여 A型과 B型共히若干씩떨어지는것을 알수있다. 다만 EPDM을 blending했을때의變化는 Fig. 7-3에서 보는바와같이 다른物性에比하여極히적은便이며老化後에 있어서도 100°C에서實施한것이나 120°C에서實施한것또는EPDM과BR의混和比率이달라지는것에關係없이큰差異가없는것을알수있다.

7. EPDM 및 BR의 變量에 따른反撓彈性에 미치는影響

反撓彈性은 BR의 가장큰特性중의하나로서EPDM에比하여越等하게크다. 그러나EPDM이增量될수록Fig. 8-3에서보는바와같이顯著하게떨어지는것을알수있다.

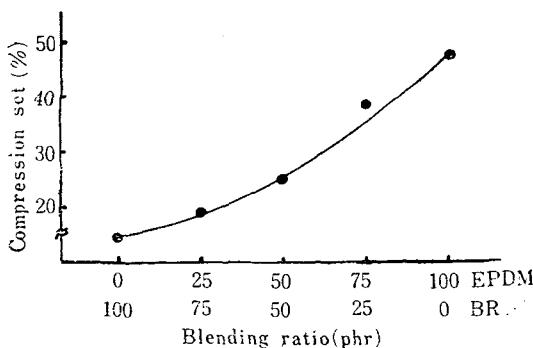


Fig. 8-3. Comparsion of the rebound.

8. EPDM 및 BR의 變量에 따른切傷成長率에 미치는影響

切傷成長率은 EPDM單獨이 BR單獨보다좋은便이며BR의blending됨에따라若干低下되었고EPDM:BR=50:50및75:25일때는共히相當히低下되었으나利用面에있어서는影響이없을程度임을알수있다

9. EPDM 및 BR의 變量에 따른老化前後の耐摩耗性에 미치는影響

耐摩耗性은EPDM이BR에比하여若干떨어진다. 한편EPDM이增量될수록耐摩耗性도차츰低下되는데EPDM:BR=50:50및75:25일때는EPDM單獨일때보다더低下되는現象을나타냈다.

그리고老化後에있어서는Fig. 9-3에서보는바와같이EPDM:BR=75:25일때는오히려耐摩耗性이

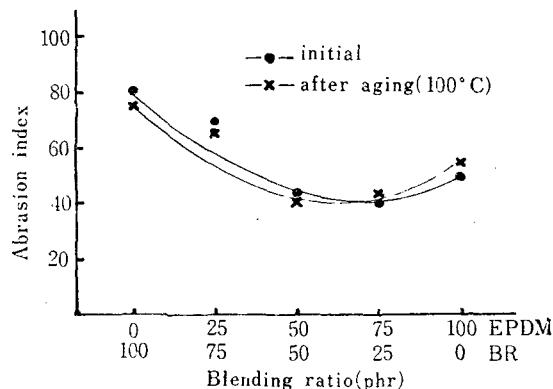


Fig. 9-3. Comparison of the abrasion index.

改善되는것을볼수있다.

10. EPDM 및 BR의 變量에 따른壓縮永久歪에 미치는影響

壓縮永久歪은Fig. 10-3에서보는바와같이EPDM이增量될수록漸次커지는現象을나타내고있다.

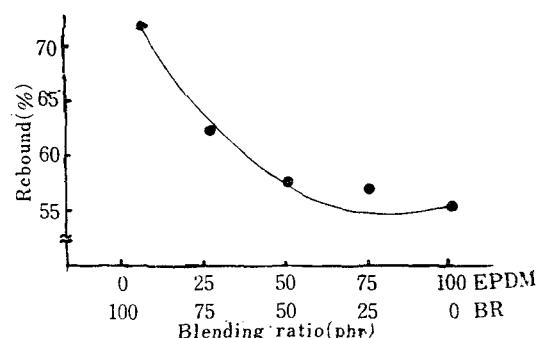


Fig. 10-3. Comparison of the Compression set

11. EPDM 및 BR의 變量에 따른耐ozone性에 미치는影響

耐ozone性은EPDM이BR에比하여越等하게優秀한것으로서EPDM이增量됨에따라ozone性도顯著하게改善되는것을볼수있다.⁹ Photo 1-3 및 Table 5-3에서보는바와같이EPDM을25phr混用했을때static test에서若干은向上되나時間의經過에따라ozone cracking이많이생겼고EPDM을50phr以上混用했을때는全然ozone의影響을받지않는것을알수있다. 한편dynamic test에있어서는EPDM單獨, BR單獨및blending했을때共히耐ozone性은좋은結果였다.

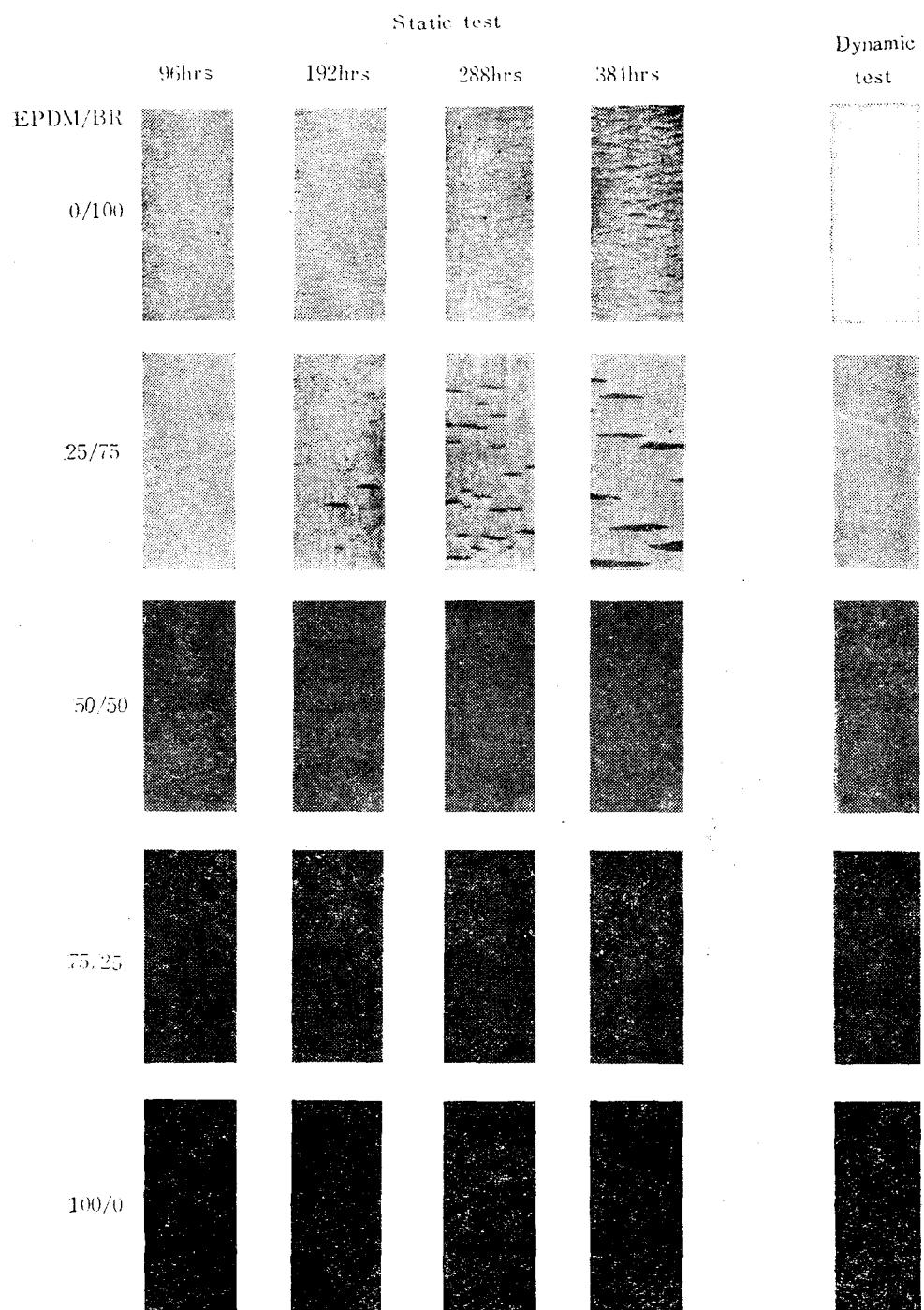


Photo 1~3. Results of ozone test

Table 5-3. Ozone resistance of EPDM and BR blend

Ozone test EPDM/BR blending ratio	Static test				Dynamic test
	96 hrs	192hrs	288hrs	384hrs	
0/100	C-2	C-3	D-3	D-4	A-1
25/75	B-3	B-3	D-3	C-5	A-1
50/50	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
75/25	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
100/0	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1

※Criterion of judgment

Number of cracks

- A: No crack
- B: Less than a few cracks
- C: Several cracks here and there
- D: Many cracks
- E: Countless cracks(all over the surface)

Size of cracks

- 1 : No Crack
- 2 : Barely seen by naked eyes
- 3 : Small($\sim 1\text{mm}$)
- 4 : Medium($1\sim 3\text{mm}$)
- 5 : Large($3\text{mm}\sim$)

結論

1. EPDM 이 増量됨에 따라 元來 引張強度가 낮은 BR 單獨일때 보다 漸次 低下되는 것을 알수있다.
2. 耐熱老化性은 EPDM 이 增量됨에 따라 漸次改善되고 特히 50 phr 以上에서는 顯著하게 向上되어 한便 100°C에서나 120°C에서의 溫度에 對한 影響은 크게 받지 않는다.
3. 伸張率 역시 EPDM 이 越等하게 높지만 EPDM 이 增量됨에 따라 BR 單獨일때 보다 漸次 低下되었다.
4. 反撥彈性은 BR 的 가장 큰 特性中의 하나로서 EPDM に 比하여 越等하게 크지만 EPDM 이 增量됨에 따라 顯著하게 低下되는 傾向을 나타냈다.
5. EPDM 및 BR 共히 引裂强度가 낮은 고무로서 blending에 依한 低下는 別로 나타나지 않았다.
6. 耐 ozone 性은 EPDM 을 blending 하므로서 顯著하게 向上되어 特히 50 phr 以上이 되면 耐 ozone 防止剤를 添加하지 않아도 全然 ozone에 對한 影響을 받지 않는다.

文獻

1) Kim, Joon Soo: *J. of the Korean Institute of*

- Rubber Eng.*, 6(2), 65 (1971)
- 2) Kim, Joon Soo: *J. of the Korean Institute of Rubber Eng.*, 6(2), 73 (1971)
- 3) Kunitaka Kimura et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind. Japan.*, 40, 406 (1967)
- 4) Ichiro Iwami et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind. Japan.*, 41, 540 (1968)
- 5) 府川通博等: 合成ゴム, 12(2), 5 (1970)
- 6) Kunio Satke et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind. Japan.*, 44, 38 (1971)
- 7) Masawaki Kurabayash et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind. Japan.*, 40, 406 (1967)
- 8) P.E. Wei et al: *Rubber Chem. & Tech.*, 39, 1094 (1966)
- 9) P.E. Wei et al: *Rubber Chem. & Tech.*, 39, 1105 (1966)
- 10) Minoru Imoto et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind. Japan.*, 42, 439 (1969)
- 11) Kunio Satake et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind. Japan.*, 44, 299 (1971)
- 12) Sumitomo Chem. Co. Technical Data: Esprene EPDM の 特性と 配合
- 13) Sumitomo Chem. Co.: Esprene EPDM Technical Information.
- 14) Yuji Minoura: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 36, 918 (1953)
- 15) M.S. Sutton: *Rubber world*, 149, 62 (1966)
- 16) Kunio Satake et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 44, 445 (1971)
- 17) J.F. Quirk et al: *Rubber Age.*, 94, 733 (1964)
- 18) Minoru Imoto et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 442 (1968)
- 19) Minoru Imoto et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 520 (1968)
- 20) Minoru Imoto et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 1103 (1968)
- 21) Minoru Imoto et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 42, 191 (1969)
- 22) Minoru Imoto et al: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 41, 583 (1968)
- 23) 小西新治郎 等: 合成ゴム, 12(3), 26 (1970)
- 24) E.H. Andrews: *J. Polymer Sci.*, 10, 47 (1966)
- 25) Sumitomo Chem. Co. Technical Data: EPDM blend ゴムの 耐 ozone 性.
- 26) Mitsui petrochem. Ind.; EPDM Technical Report.
- 27) K.H. Wirth: *Rubber Age.*, 101, 51 (1969)
- 28) H.Baldiga et al: *Rubber Chem. & Tech.*, 39, 1347 (1966)
- 29) Hitoshi Nishizawa: *J. of the Soc. of Rubber Ind.*, 44, 725 (1971)
- 30) R.F. McCabe: *Rubber Age.*, 96, 395 (1964)